

PCT/KR 2004 / 001635  
RO/KR 02.07.2004

REC'D 13 JUL 2004

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0044486  
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 07월 02일  
Date of Application JUL 02, 2003

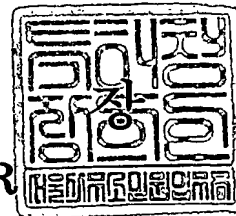
출원인 : 한국화학연구원  
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY



2004 년 06 월 16 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1020030044486

출력 일자: 2004/6/17

**【서지사항】**

<b>【서류명】</b>	서지사항 보정서
<b>【수신처】</b>	특허청장
<b>【제출일자】</b>	2003.09.17
<b>【제출인】</b>	
<b>【명칭】</b>	한국화학연구원
<b>【출원인코드】</b>	3-1998-007765-1
<b>【사건과의 관계】</b>	출원인
<b>【대리인】</b>	
<b>【성명】</b>	위정호
<b>【대리인코드】</b>	9-1999-000368-8
<b>【포괄위임등록번호】</b>	1999-056335-1
<b>【대리인】</b>	
<b>【성명】</b>	장성구
<b>【대리인코드】</b>	9-1998-000514-8
<b>【포괄위임등록번호】</b>	1999-017856-2
<b>【사건의 표시】</b>	
<b>【출원번호】</b>	10-2003-0044486
<b>【출원일자】</b>	2003.07.02
<b>【심사청구일자】</b>	2003.07.02
<b>【발명의 명칭】</b>	살균제의 약효증진제 조성물 및 이를 함유하는 살균제 조성물
<b>【제출원인】</b>	
<b>【접수번호】</b>	1-1-2003-0240505-14
<b>【접수일자】</b>	2003.07.02
<b>【보정할 서류】</b>	특허출원서
<b>【보정할 사항】</b>	
<b>【보정대상항목】</b>	발명자
<b>【보정방법】</b>	정정
<b>【보정내용】</b>	
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명의 국문표기】</b>	조광연
<b>【성명의 영문표기】</b>	CHO, Kwang-Yun
<b>【주민등록번호】</b>	460326-1046511



1020030044486

출력 일자: 2004/6/17

【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 383-21
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유주현
【성명의 영문표기】	YU, Ju-Hyun
【주민등록번호】	601201-1408516
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 462-4 청구아파트 106동 504호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최경자
【성명의 영문표기】	CHOI, Gyung-Ja
【주민등록번호】	630516-2273115
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 462-4 청구아파트 104동 1005호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임희경
【성명의 영문표기】	LIM, He-Kyoung
【주민등록번호】	601125-1163025
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 130동 202호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장경수
【성명의 영문표기】	JANG, Kyoung-Soo
【주민등록번호】	650302-1474513
【우편번호】	305-755



1020030044486

출력 일자: 2004/6/17

【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 127동 1206호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김범태
【성명의 영문표기】	KIM,Bum Tae
【주민등록번호】	551230-1006416
【우편번호】	305-761
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 102-505호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유용만
【성명의 영문표기】	YU,Yong Man
【주민등록번호】	540625-1470814
【우편번호】	780-949
【주소】	경상북도 경주시 용강동 우주아파트 501동 1404호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신호철
【성명의 영문표기】	SHIN,Ho Cheol
【주민등록번호】	670410-1802724
【우편번호】	780-130
【주소】	경상북도 경주시 황성동 276-6 청우 3차 아파트 302동 105호
【국적】	KR
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 위정호 (인) 대리인 장성구 (인)
【수수료】	
【보정료】	0 원
【기타 수수료】	원
【합계】	0 원

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.07.02
【발명의 명칭】	살균제의 약효증진제 조성물 및 이를 함유하는 살균제 조성물
【발명의 영문명칭】	COMPOSITION FOR INCREASING THE FUNGICIDAL ACTIVITY AND FUNGICIDAL PREPARATION CONTAINING SAME
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【대리인】	
【성명】	위정호
【대리인코드】	9-1999-000368-8
【포괄위임등록번호】	1999-056335-1
【대리인】	
【성명】	장성구
【대리인코드】	9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】	1999-017856-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조광연
【성명의 영문표기】	CHO, Kwang-Yun
【주민등록번호】	460326-1046511
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 383-21
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유주현
【성명의 영문표기】	YU, Ju-Hyun
【주민등록번호】	601201-1408516
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 462-4 청구아파트 106동 504호
【국적】	KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

최경자

【성명의 영문표기】

CHOI, Gyung-Ja

【주민등록번호】

630516-2273115

【우편번호】

305-390

【주소】

대전광역시 유성구 전민동 462-4 청구아파트 104동 1005호

【국적】

KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

임희경

【성명의 영문표기】

LIM, He-Kyoung

【주민등록번호】

601125-1163025

【우편번호】

305-333

【주소】

대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 130동 202호

【국적】

KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

장경수

【성명의 영문표기】

JANG, Kyoung-Soo

【주민등록번호】

650302-1474513

【우편번호】

305-755

【주소】

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 127동 1206호

【국적】

KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

김범태

【성명의 영문표기】

KIM, Bum Tae

【주민등록번호】

551230-1006416

【우편번호】

305-761

【주소】

대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 102-505호

【국적】

KR

## 【심사청구】

청구

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

위정호 (인) 대리인

장성구 (인)



1020030044486

출력 일자: 2004/6/17

**【수수료】**

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 27 면 27,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 5 항 269,000 원

【합계】 325,000 원

【감면사유】 정부출연연구기관

【감면후 수수료】 162,500 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 살균제 약효 증진제 조성물, 특히 농업용 살균 활성 물질로 최근 개발된 메틸 (2*E*)-3-메톡시-2-[2'-[[[3''-(1'''-플루오로-2'''-페닐-1'''-에테닐옥시)페닐]메틸이미노]옥시]메틸페닐]프로페노에이트와 *N*-메틸 (2*E*)-2-메톡시이미노-2-[2'-[[[3''-(1'''-플루오로-2'''-페닐-1'''-에테닐옥시)페닐]메틸이미노]옥시]메틸페닐아세트아미드의 약효증진제 조성물 및 이를 포함하는 농약제제에 관한 것으로, 지방족 알콜, 지방산 혹은 트리글리세라이드를 친 유기로 하는 폴리옥시에틸렌계 비이온성 계면활성제, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 공중합 비이온성 계면활성제, 소듐 디옥틸설포닉시네이트, 소듐 도데실벤젠설포네이트 등의 음이온성 계면활성제 및 지방산의 알킬 에스테르로 이루어진 물질군에서 선택된 1종 이상의 물질을 약효 증진 물질로 하여 상기 살균제와 함께 식물체에 적용하면 상기 살균제의 적용 식물체내 침투성을 크게 향상시키거나 동시에 식물체 부착량을 현저히 증가시켜서 각종 식물병에 대한 우수한 방제 효과를 얻을 수 있으며, 살균제의 사용량 또한 현저하게 줄일 수 있다.



## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

살균제의 약효증진제 조성물 및 이를 함유하는 살균제 조성물{COMPOSITION FOR INCREASING THE FUNGICIDAL ACTIVITY AND FUNGICIDAL PREPARATION CONTAINING SAME}

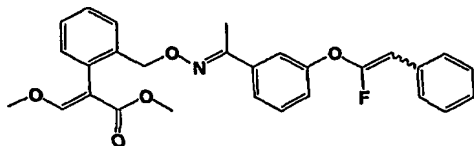
## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

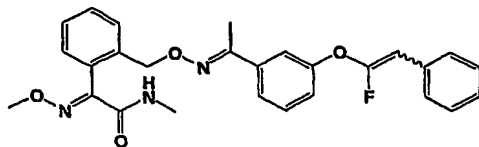
## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 살균제 약효 증진제 조성물, 특히 최근 농업용 살균제로 개발된 메틸 (2*E*)-3-메톡시-2-[2'-[[[3'''-(1'''-플루오로-2'''-페닐-1'''-에테닐옥시)페닐]메틸이미노]옥시]메틸페닐]프로페노에이트(하기 화학식 1, 대한민국 특허 제 0311195호)와 *N*-메틸 (2*E*)-2-메톡시이미노-2-[2'-[[[3'''-(1'''-플루오로-2'''-페닐-1'''-에테닐옥시)페닐]메틸이미노]옥시]메틸페닐아세트아미드(하기 화학식 2, 대한민국 특허 제 0311195호)의 식물병에 대한 약효를 증진시키는 조성물 및 이를 포함하는 농약제제에 관한 것이다.

## &lt;2&gt; 【화학식 1】



## &lt;3&gt; 【화학식 2】



- 4> 현대 농업에서 농약은 고품질의 농작물을 안정하면서도 대량으로 생산할 수 있게 하는 필수적인 요소로서 사용되고 있으며, 작물 및 대상 병해충에 따라 그 쓰임새가 달라져 현재 수백 종류의 농약이 제조 판매되고 있다. 작물의 보호 목적으로 사용되는 농약은 특히, 잡초와 병해충에 대하여 방제 효과가 우수하여야 하는데, 근래에는 농약의 지속적인 사용으로 인해 방제 효과가 저조해지는 내성 문제가 크게 대두되고 있다.
- 5> 내성이 생긴 잡초나 병해충에 대해서는 농약의 사용량을 늘리거나 새로운 농약으로 대체하여야 하므로, 당 업계에서는 보다 우수한 효과를 갖는 농약의 개발 및 다른 농약과의 혼용뿐 아니라 기존에 사용되고 있는 농약의 약효를 증진시킬 수 있는 농약 활성 증진물질의 첨가 등으로 방제효과를 높이하고자 하는 노력이 활발히 진행되고 있다.
- 6> 농약 활성 증진용 첨가제로는 예를 들어, 농약이 방제 대상물에 잘 부착되도록 하는 습전제, 방제 대상물에 부착된 농약이 바람이나 빗물에 의해 쉽게 씻겨버리지 않도록 하는 전착제 또는 부착된 농약이 대상물에 빠른 속도로 다량 침투되도록 하는 침투성 증진물질 등이 있으며, 이들은 식물체에 적용된 농약이 식물 조직 내로 빠른 시간 내에 다량 침투될수록 약효의 발현속도를 증진시킬 뿐만 아니라 강우시 농약이 빗물에 씻겨버리는 현상을 방지하여 결과적으로 약효를 안정적으로 증가시킬 수 있다. 특히, 살균제의 경우에는 병에 대한 예방 효과뿐만 아니라 치료 효과까지 증진시킴으로써 적용 약량을 절감하는 효과를 얻을 수 있다.
- 7> 침투성이 거의 없거나 미약한 농약에 계면활성제와 같은 특정한 물질을 혼합하여 사용할 경우 농약의 침투성을 크게 높일 수 있다는 과학적 사실은 잘 알려져 있다. 또한 계면활성제의 도움으로 농약이 식물체 내로 많은 양이 침투해 들어갈 수 있을 때 병에 대한 치료 효과가 크게 증진된다는 보고도 있다(문헌[Grayson, B. T 등, Pesticide Science, 46, 199-213 & 355-359(1996)], 유럽특허공개 EP 520585 A1호 참조).

- <8> 그러나 특정한 농약의 침투성 증진 정도는 농약의 종류, 침투성 증진용 첨가 물질의 종류 및 적용 작물에 따라서 크게 다르고, 또한 적용 식물병에 따라서 농약의 침투성 증진에 의해 약효가 증진되는 정도도 매우 다르다. 이러한 이유로 개개의 농약에 대하여 약효를 증진시킬 수 있는 기술이 끊임없이 연구 개발되고 있는 상황이다.
- <9> 본 발명에서 약효를 높이하고자 많은 노력을 기울인 농업용 살균제 물질은 상기 화학식 1 및 2의 신규 생리 활성 물질로서, 상기 살균제 물질은 오이와 보리의 흰가루병, 고추와 토마토의 역병, 사과와 감의 갈라짐병 및 밀의 녹병 등에 효과가 탁월하였지만 작물 잎에 살포되었을 때 식물체 내부로 침투되는 성질(농약의 침투성)이 매우 약하여 이들 병에 대한 치료 효과가 미흡한 것으로 나타났다.
- 10> 따라서, 상기 화학식 1 및 2의 살균제의 작물체내 침투성을 보다 증진시키거나 이와 동시에 작물체 지상부 부착량을 현저히 증진시키고 또한 안정하게 제제화될 수 있는 약효증진제의 개발이 절실히 요구되었다.
- 11> 본 발명자들은 농약의 식물체 침투성을 증진할 수 있는 약효 증진 물질을 적은 비용과 노력으로 짧은 시간 동안에 선별하는 기기분석적 방법을 개발하고 이에 대해 국내외에서 특허('식물체 지상부의 농약 흡수율 측정용 조성물 및 이를 이용하여 농약 흡수율을 측정하는 방법', 대한민국 특허 제 0314600호, 일본 특허 제 3348153호, 호주 특허 제 743453호, 미국특허 제 6506601호)를 획득한 바 있다. 이 방법을 이용함으로써 살균제 에타복삼[N-( $\alpha$ -시아노-2-테닐)-4-에틸-2-(에틸아미노)-5-티아졸카르복사미드를 함유하는 신규한 살균제', 대한민국 특허출원 제 10-2000-0025096], 살균제 디메쏘모르프['살균제 디메쏘모르프(dimethomorph)의 식물잎에 대한 흡수성을 증진시키는 계면활성제 조성물 및 이를 포함하는 살균제 조성물', 대한민국 특허출원 제 2001-0003269호] 등, 많은 종류의 농약과 약효증진제 후보 물질을 시험할 수

있었으며, 상기 화학식 1 및 2의 살균제의 작물에 대한 침투성과 부착성을 증진하여 결과적으로 병 방제 효과가 크게 증진되는 약효 증진제와 그의 사용 방법에 관하여 많은 연구를 수행한 결과 본 발명을 완성하게 되었다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

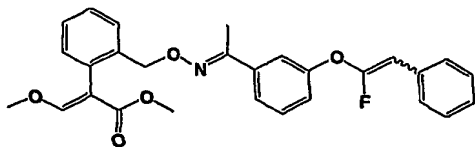
- 12> 따라서 본 발명의 목적은 상기 화학식 1 및 2의 살균 활성 물질의 작물체내 침투성과 작물체 부착성을 증진함으로써 약효를 배가시킬 뿐 아니라 제제화시 안정한 약효증진제 조성물 및 이를 포함하는 농약 제제를 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

- 13> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 (a) 유효성분으로서, 탄소수 8 이상의 지방족 알콜, 지방산 혹은 트리글리세라이드를 친유기로 하고 에틸렌 옥사이드 평균 부가몰수가 3 내지 25인 폴리옥시에틸렌계 비이온성 계면활성제; 에틸렌 옥사이드 평균 부가몰수가 2 내지 40이고 프로필렌 옥사이드 평균 부가몰수가 25 내지 45인 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 공중합 비이온성 계면활성제; 도데실벤젠설포네이트 소듐염, 디옥틸설포닉시네이트 소듐염 등의 음이온성 계면활성제; 및 탄소수 14 내지 18인 지방산의 알킬 에스테르 중에서 1종 이상 선택된 약효 증진 물질 효과량, (b) 유화 분산제 및 (c) 담체를 포함하는, 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2의 살균제의 약효증진제 조성물(이하 '약효증진제'로도 표기함)을 제공한다.

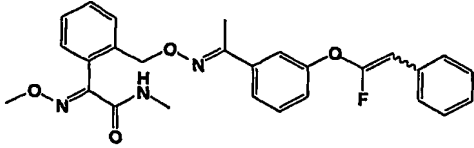
#### 14> 화학식 1

15>



<16> 화학식 2

<17>



<18> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 상기 약효 증진 물질 및 상기 화학식 1 또는 2의 살균제를 포함하는 농약 조성물(이하 '농약제제'로도 표기함)을 제공한다.

<19> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<20> 본 발명에 따르는 약효 증진 물질은, 살균제인 상기 화학식 1의 물질 (이하, "KNF-1001"이라 함) 혹은 상기 화학식 2의 물질 (이하, "KNF-1002"이라 함)과 함께 사용시 있을 위주로 하는 식물체 지상부의 살균제 침투성과 부착성을 증진시킴으로써 식물병에 대한 살균제의 방제 효과를 크게 증진시킬 수 있으며, 특히 오이와 보리의 흰가루병, 고추와 토마토의 역병 및 밀의 녹병 방제 효과를 현저하게 증진시킬 수 있다.

<21> 본 발명에 따른 약효 증진 물질은, 탄소수 8 이상의 지방족 알콜, 지방산 혹은 트리글리세라이드(또는 캐스터 오일)에 에틸렌 옥사이드를 부가 중합시킨 비이온성 계면활성제; 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌을 공중합시킨 비이온성 계면활성제; 소수의 음이온성 계면활성제; 및 지방산 에스테르로서, 구체적인 예로는 에틸렌 옥사이드 평균 부가몰수가 3 내지 25인, 폴리옥시에틸렌 옥틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 데실 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 이소도데실 에테르, 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에스테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에스테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에스테르, 폴리옥시에틸렌 캐스터 오일, 폴리옥시에틸렌 코코넛 지방산 에스테르; 폴리옥시에틸렌의 에틸렌

옥사이드 평균 부가몰수 2 내지 35, 폴리옥시프로필렌의 프로필렌 옥사이드 평균 부가몰수 25 내지 40인 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 공중합체; 도데실벤젠설포네이트 소디움염 또는 디옥틸설포닉시네이트 소디움염; 메틸 팔미테이트, 에틸 팔미테이트, 메틸 올리에이트, 에틸 올리에이트, 메틸 리놀리에이트, 에틸 리놀리에이트 또는 이들의 혼합물이 있다.

22> 본 발명에 따른 상기 약효 증진 물질 중 비이온성 계면활성제는 그의 합성 원료 중에 일부 다른 지방족 알콜 혹은 지방산이 함유될 수 있으며, 예를 들어 C1012 알콜은 데실 알콜이 35%, 라우릴 알콜이 52% 함유될 수 있고, 라우릴 알콜은 주성분이 75%, 데실 알콜이 1%, 세틸 알콜이 24~30%, 스테아릴 알콜이 5% 이하로 함유될 수 있고, 세틸 알콜은 주성분이 80%, C<sub>12</sub>~C<sub>14</sub> 알콜이 10% 및 스테아릴 알콜이 10% 정도 함유될 수 있고, 스테아릴 알콜은 주성분이 89%, 세틸 알콜이 10%, C<sub>14</sub> 알콜이 1% 정도 함유될 수 있으며, 올레일 알콜은 주성분이 98% 함유될 수 있다.

23> 본 발명에 따른 상기 약효 증진 물질은 KNF-1001 혹은 KNF-1002의 제제 형태와 에틸렌 옥사이드의 부가몰수에 따라서 KNF-1001 혹은 KNF-1002의 염면 침투성이 달라지는데, 이 중 에틸렌 옥사이드의 평균 부가몰수가 3 내지 25인 비이온성 계면활성제가 KNF-1001 혹은 KNF-1002의 침투율을 현저하게 증가시키며, 특히 에틸렌 옥사이드의 평균 부가몰수가 5 내지 20인 비이온성 계면활성제가 KNF-1001 혹은 KNF-1002의 침투율을 가장 현저하게 증가시킨다. 또한 폴리옥시에틸렌의 에틸렌 옥사이드 평균 부가몰수 2 내지 35이고, 폴리옥시프로필렌의 프로필렌 옥사이드 평균 부가몰수 25 내지 40인 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 공중합 비이온성 계면활성제가 KNF-1001 혹은 KNF-1002의 침투율을 현저하게 증가시키며, 특히 폴리옥시에틸렌의 에틸렌 옥사이드 평균 부가몰수 4 내지 32, 폴리옥시프로필렌의 프로필렌 옥사이드 평균 부가몰수 30 내지 35인 계면활성제가 KNF-1001 혹은 KNF-1002의 침투율을 가장 현저하게 증가시킨다.

- 24> 본 발명에 따른 KNF-1001 혹은 KNF-1002의 약효 증진 물질은 담체와 혼합되어 당분야에 공지된 임의의 형태, 예를 들면, 분말, 펠렛, 과립 또는 용액 등으로 제제화된 다음('약효증진제'), 식물체에 KNF-1001 혹은 KNF-1002를 적용할 때 이 제제를 그와 혼합하여 사용할 수도 있고, 달리 직접 KNF-1001 혹은 KNF-1002 농약 원제, 임의의 상술한 유화 분산제 및 담체와 직접 제제화(One-pack formulation)('농약제제')되어 사용될 수도 있다.
- 25> 본 발명의 상기 약효 증진 물질은 제제화된 약효증진제 중에 1 내지 98 중량% 범위의 양으로 포함되는 것이 바람직하고, 희석배율과 제제의 안정성을 고려할 때 특히 10 내지 80 중량%의 범위로 포함되는 것이 바람직하다.
- 26> 본 발명의 상기 약효 증진 물질을 직접 농약과 혼합하여 제제화할 때 농약제제 중에 약효증진 물질은 10 내지 80 중량% 범위의 양으로 포함되는 것이 좋으며, 농약제제 중에 농약 유효성분으로서의 KNF-1001 혹은 KNF-1002는 2 내지 40 중량% 범위로 포함되는 것이 바람직하다. 약효증진제를 포함하는 KNF-1001 혹은 KNF-1002 농약제제 중에는 KNF-1001 혹은 KNF-1002와 약효 증진 물질이 1 : 0.5 내지 1 : 20 범위의 중량비로 혼합될 수 있다.
- 27> 본 발명에 따른 약효증진제 혹은 이를 포함하는 농약제제는 당 제형기술 분야에 공지된 여러 가지 형태로 제제화될 수 있는데, 그 예로써 액제, 미탁제, 유제, 수화제, 액상수화제, 입상수화제 등을 들 수 있다.
- 28> 액상 제제화에 사용될 수 있는 담체용 용매로는 물, 수용성 유기용매, 수혼화성 유기용매, 수난용성 유기용매를 들 수 있는데, 예를 들면 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, *N*-메틸-2-피롤리돈, *N*-옥틸-2-피롤리돈, 치환된 벤젠계 용매, 크실렌 혼합 용매, 치환된 나프탈렌계 용매 등이다.

- <29> 고상 제제화에 사용될 수 있는 담체로는 천연 혹은 합성 광물질, 수용성 천연 고분자 물질 혹은 수용성 합성 고분자 물질 등을 들 수 있으며, 예를 들면 합성실리카, 규조토, 탈크, 납석, 카올린, 탄산칼슘, 무수황산나트륨, 전분, 잔탄검, 카르복시메틸셀룰로오스 등이 있다.
- <30> 본 발명에 따른 각 제제에는 본 발명의 KNF-1001 혹은 KNF-1002의 식물체내 침투성과 부착성 증진 효과를 저해시키지 않는 한 제제의 물리성 개선을 목적으로 유화제, 습윤제, 분산제, 안정제 등 다른 성분을 첨가시키는 것도 무방하며, 예를 들면 유화제로 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르, 칼슘 도데실벤젠설포네이트 등을 들 수 있다. 또한 KNF-1001 혹은 KNF-1002 이외의 다른 식물병 방제용 약제를 첨가하여 약효가 증진되는 살균제 합제를 제제할 수도 있다. 이러한 합제는 증진된 KNF-1001 혹은 KNF-1002의 침투성과 부착성에 의해 증진된 병 치료 효과와 다른 식물병 방제용 약제에 의한 병 방제 효과를 동시에 나타낼 수 있으므로 특정한 농약에 한정되지 아니한다.
- <31> 본 발명의 약효 증진 물질이 KNF-1001 혹은 KNF-1002와 함께 살포되어 식물병 방제 효과를 증진시킬 수 있는 약효 증진 물질의 농도는 50mg/ℓ 이상이며, 식물체에 약해를 유발하지 않는 범위 내(약효 증진 물질에 따라서 500mg/ℓ 내지 2,000mg/ℓ)에서 KNF-1001 혹은 KNF-1002와 함께 사용하면 약효를 현저히 증진시킬 수 있다.
- <32> 본 발명에 따른 약효증진제는 KNF-1001 혹은 KNF-1002의 침투성과 부착성을 크게 증진하므로 결과적으로 농약 사용량을 크게 줄일 수 있으므로 매우 경제적이다.
- <33> 이하 본 발명을 하기 실시예 및 시험예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 시험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.



4> 하기 실시예에서, OCE는 폴리옥시에틸렌 옥틸 에테르이고, C1012는 폴리옥시에틸렌 데실 에테르와 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르의 혼합물이고, DE는 폴리옥시에틸렌 데실 에테르, LE는 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, IDE는 폴리옥시에틸렌 이소도데실 에테르, TDE는 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르, CE는 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, SE는 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, OE는 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, LA는 폴리옥시에틸렌 라우르산 에스테르, SA는 폴리옥시에틸렌 스테아르산 에스테르, OA는 폴리옥시에틸렌 올레산 에스테르, CO는 폴리옥시에틸렌 캐스터 오일, CFA는 폴리옥시에틸렌 코코넛 지방산 에스테르이고, 이들 뒤에 붙은 X는 에틸렌 옥사이드 부가몰수를 나타낸다. 또한, Koremul PE-61, Koremul RPE-8020, Koremul PE-74는 각각 폴리옥시에틸렌의 에틸렌 옥사이드 평균 부가몰수 2 내지 35, 폴리옥시프로필렌의 프로필렌 옥사이드 평균 부가몰수 25 내지 40인 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 공중합체(Koremul PE-61은 에틸렌 옥사이드 평균 부가몰수가 4.4이고 프로필렌 옥사이드 평균 부가몰수가 30, Koremul RPE-8020은 에틸렌 옥사이드 평균 부가몰수가 13이고 프로필렌 옥사이드 평균 부가몰수가 30, Koremul PE-74는 에틸렌 옥사이드 평균 부가몰수가 31이고 프로필렌 옥사이드 평균 부가몰수가 35임)로서, 모두 (주)한농화성의 제품이며, NaDBS는 도데실벤젠설포네이트 소디움염, SDSS는 디옥틸설포닉시네이트 소디움염, PAM은 메틸 팔미테이트, PAE는 에틸 팔미테이트, OLM은 메틸 올리에이트, OLE는 에틸 올리에이트, LIM은 메틸 리놀리에이트, LIE는 에틸 리놀리에이트를 나타낸다.

35> 실시예 1 : 본 발명의 약효 증진 물질을 함유하는, 상기 화학식 1의 살균제(KNF-1001) 혹은 상기 화학식 2의 살균제(KNF-1002)용 약효증진제의 제제

36> 하기 표 1 내지 표 5와 같이 약효 증진 물질을 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(이하 'PGME'로도 표기함), 이소프로필 알콜(이하 'IPA'로도 표기함), *N*-메틸-2-피롤리돈(이하 'NMP'로도 표기함) 및 치환된 벤젠계 용매[코코졸 100 등, (주)유공 제품] 등의 용매에 녹인 다음 필요한 경우 유화제로 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르(이하 'TSP'로도 표기함)와 칼슘도데실벤젠설포네이트의 혼합물을 첨가하여 액상 약효증진제(이하 '액제'로도 표기함)를 제제하고, KNF-1001 혹은 KNF-1002의 작물 잎 침투율 측정에 사용하였다.

37> 비이커(500ml)에 3도 경수 200ml를 넣고 약효증진제 0.2g을 떨어뜨린 다음 유리막대로 가볍게 저어준 후 희석액의 상태를 관찰하였다. 약효증진제는 상온에서 1년간 보관한 후 변화의 유무를 관찰하였다.

38> 【표 1】

성분명	약효증진제 조성(중량%)								
	액제 1	액제 2	액제 3	액제 4	액제 5	액제 6	액제 7	액제 8	액제 9
약효증진 물질	70 (OCE-5)	70 (C1012-7)	70 (LE-5)	50 (LE-7)	40 (LE-9)	20 (LE-20)	70 (IDE-5)	50 (IDE-7)	50 (IDE-10)
용매(IPA)	30	30	30	50	60	80	30	50	50
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화

&lt;39&gt; 【표 2】

성분명	약효증진제 조성(중량%)							
	액제 10	액제 11	액제 12	액제 13	액제 14	액제 15	액제 16	액제 17
약효증진물질	70 (TDE-5)	50 (TDE-7)	50 (TDE-10)	50 (TDE-15)	20 (CE-7)	30 (CE-12)	30 (CE-20)	30 (SE-7)
용매(IPA)	30	50	50	50	80	70	70	70
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화

&lt;40&gt; 【표 3】

성분명	약효증진제 조성(중량%)						
	액제 18	액제 19	액제 20	액제 21	액제 22	액제 23	액제 24
약효증진물질	30 (SE-10)	30 (SE-14)	30 (SE-20)	50 (OE-7)	50 (OE-10)	30 (OE-20)	50 (Koremul PE-61)
용매(IPA)	70	70	70	50	50	70	50
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화

&lt;41&gt; 【표 4】

성분명	약효증진제 조성(중량%)							
	액제 25	액제 26	액제 27	액제 28	액제 29	액제 30	액제 31	액제 32
약효증진물질	50 (Koremul PE-74)	50 (Koremul RPE-8020)	50 (LA-9)	50 (SA-9)	50 (OA-9)	50 (CFA-9)	50 (SDSS)	50 (NaDBS)
용매	50 (IPA)	50 (IPA)	50 (IPA)	50 (IPA)	50 (IPA)	50 (IPA)	25(IPA) 25(물)	25(메탄올) 25(물)
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화

&lt;42&gt;

【표 5】

성분명	약효증진제 조성(중량%)				
	액제 33	액제 34	액제 35	액제 36	액제 37
약효증진물질	30 (PAE)	30 (STE <sup>b</sup> )	50 (OLM)	50 (LIM)	50 (CO-17)
유화제 <sup>a</sup>	10	10	10	10	-
용매	60 (K 100 <sup>c</sup> )	60 (K 100)	40 (K 100)	40 (K 100)	50 (IPA)
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	유화	유화	유화	유화	가용화
<sup>a</sup> 유화제: 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르와 칼슘 도데실벤젠설포네이트의 혼합물 <sup>b</sup> 에틸 스테아레이트 <sup>c</sup> 코코줄 100 [(주)유공 제품]					

43> 실시예 2 : 약효 증진 물질을 함유하는 KNF-1002 유제(농약 제제)의 제제

44> 하기 표 6 내지 표 10과 같이 KNF-1002 원제(순도 94%)와 약효 증진 물질 및 유화제를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 혹은 *N*-메틸-2-피롤리돈에 녹여서 약효 증진 물질을 함유하는 유제를 제제하고, KNF-1002의 작물 잎 침투율 측정과 식물병 방제 효과를 측정하는 실험에 사용하였다.

45> 비이커(500ml)에 3도 경수 200ml를 넣고 유제 0.2g을 떨어뜨린 다음 유리막대로 가볍게 저어준 후 회석액의 상태를 관찰하였다. 또한 상기 유제는 상온에서 1년간 보관한 후 변화의 유무를 관찰하였다.

46> 【표 6】

성분명	동약제제 조성(중량%)								
	유제 1	유제 2	유제 3	유제 4	유제 5	유제 6	유제 7	유제 8	유제 9
KNF-1002	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
약효증진 물질	40 (OCE-7 )	40 (C1012-7 )	20 (LE-5 )	40 (LE-5 )	50 (LE-5 )	40 (LE-7 )	10 (LE-9 )	20 (LE-9 )	40 (LE-9 )
용매(PGME)	49.3	49.3	69.3	49.3	39.3	49.3	79.3	69.3	49.3
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
회석 상태	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화

47>

【표 7】

성분명	동약제제 조성(중량%)							
	유제 10	유제 11	유제 12	유제 13	유제 14	유제 15	유제 16	유제 17
KNF-1002	5.4	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
약효증진물질	40 (LE-9)	40 (LE-20)	40 (IDE-5)	40 (IDE-7)	40 (IDE-10)	40 (TDE-5)	40 (TDE-7)	40 (TDE-10)
용매(PGME)	54.6	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화

48> 【표 8】

성분명	동약제제 조성(중량%)							
	유제 18	유제 19	유제 20	유제 21	유제 22	유제 23	유제 24	유제 25
KNF-1002	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
약효증진물질	40 (TDE-15)	40 (CE-7)	40 (CE-12)	40 (CE-20)	40 (SE-7)	40 (SE-10)	40 (SE-14)	40 (SE-20)
용매(PGME)	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화

&lt;49&gt; 【표 9】

성분명	농약제제 조성(중량%)							
	유제 26	유제 27	유제 28	유제 29	유제 30	유제 31	유제 32	유제 33
KNF-1002	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
약효증진 물질	40 (OE-7 )	40 (OE-1 0)	40 (OE-2 0)	40 (PE-6 1a)	40 (PE-7 4b)	60 (PE-7 4b)	40 (RPE-8020 c)	40 (LA-9 )
유화제	-	-	-	10 (TSP d)	-	-	10 (TSP)	-
용매(PGME)	49.3	49.3	49.3	39.3	49.3	29.3	39.3	49.3
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화
a Koremul PE-61 b Koremul PE-74 c Koremul RPE-8020 d 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르								



【표 10】

성분명	동약제제 조성(중량%)							
	유제 34	유제 35	유제 36	유제 37	유제 38	유제 39	유제 40	유제 41
KNF-1002	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
약효증진물질	40 (SA-9)	40 (OA-9)	40 (SDSS)	40 (NaDBS)	40 (PAE)	40 (STEC)	40 (OLM)	40 (LIM)
유화제 <sup>a</sup>	-	-	-	-	10	10	10	10
용매	49.3 (PGME)	49.3 (PGME)	49.3 (PGME)	49.3 (PGME)	39.3 (K 100) <sup>b</sup>	39.3 (K 100)	39.3 (K 100)	39.3 (K 100)
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화
<sup>a</sup> 유화제: 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르와 칼슘 도데실벤젠설포네이트의 혼합물 <sup>b</sup> 코코졸 100 [(주)유공 제품] <sup>c</sup> 에틸 스테아레이트								

【표 11】

성분명	동약제제 조성(중량%)					
	유제 42	유제 43	유제 44	유제 45	유제 46	유제 47
KNF-1002	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
약효증진물질	40 (LE-9)	40 (CE-12)	40 (SE-14)	40 (OE-10)	40 (Koremul PE-74)	40 (CO-17)
용매	29.3 (PGME) 20.0 (물)	29.3 (PGME) 20.0 (물)	29.3 (PGME) 20.0 (물)	29.3 (PGME) 20.0 (물)	29.3 (PGME) 20.0 (물)	49.3 (PGME)
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	유화	유화	유화	유화	유화	유화

52> 실시예 3 : 약효 증진 물질을 함유하지 않는 대조 약제로서의 KNF-1001과 KNF-1002의 수화제 및 KNF-1002 유제의 제제

53> 하기 표 12와 같이 KNF-1001 원제(순도 94%) 혹은 KNF-1002 원제(순도 94%)를 가온하여 용융시킨 다음 분말 형태의 합성실리카(상표명 제오실 39)를 가하고 혼합한 후 분쇄하였다. 폴리옥시에틸렌 노닐페닐설포네이트와 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르를 3:2로 혼합하고 분말 형태의 합성실리카를 첨가하여 혼합한 후 분쇄하였다(이하 '분산제'라고 칭함). 원제 분말, 분산제 분말 및 분상 카울린을 혼합하고 분쇄하여 유효성분이 20.1%이고 분산제가 10%인 수화제를 조제하였다. 또한 KNF-1001 원제 혹은 KNF-1002 원제, 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에

테르(이하 'TSP'라고도 표기함)를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 혹은 *N*-메틸-2-피롤리돈에 녹여서 유효성분 함량이 20.1%인 유제를 제제하고, 작물 잎 침투율 측정과 식물병 방제 효과를 측정하는 실험에 사용하였다.

- 54> 비이커(500ml)에 3도 경수 200ml를 넣고 제제 0.2g을 떨어뜨린 다음 유리막대로 가볍게 저어준 후 회석액의 모습을 관찰하였다. 또한 상기 제제는 상온에서 1년간 보관한 후 변화의 유무를 관찰하였다.

55> 【표 12】

성분명	대조 약제 조성(중량%)			
	KNF-1001 수화제	KNF-1002 수화제	KNF-1001 유제	KNF-1002 유제
원제	21.4	21.4	21.4	21.4
계면활성제	10.0 (분산제)	5.0 (분산제)	10.0 (TSP)	10.0 (TSP)
담제	25.0(제오실 39) 43.6(카울린)	25.0(제오실 39) 43.6(카울린)	68.6 (PGME)	68.6 (PGME)
제제안정성	안정	안정	안정	안정
회석 상태	현탁	현탁	유화	유화

- 56> 시험예 1: 여러 가지 약효증진제의 오이에 대한 약해 측정

- 57> 상기 실시예 1의 약효증진제를 증류수에 녹여서 각각 1,000mg/ℓ 와 500mg/ℓ 수용액을 조제하였다. 이 용액을 4엽기까지 온실에서 재배한 오이[백미 백다다기 오이, 동부한농종묘(주

1020030044486

출력 일자: 2004/6/17

) 제품]에 흘러내릴 때까지 손분무기로 살포하였다. 온실에서 1주간 재배한 후 약해를 달관 조사하였으며, 그 결과를 표 13에 나타내었다.

<58>

【표 13】

약효증진제 (실시에 1의 약효증진제번호)	농도에 따른 약해*	
	1,000mg/ℓ	500mg/ℓ
OCE-5 (액제 1)	0	0
C1012-7 (액제 2)	0	0
LE-5 (액제 3)	0	0
LE-7 (액제 4)	0	0
IDE-7 (액제 8)	0.5	0
TDE-7 (액제 11)	0	0
CE-12 (액제 15)	0.25	0
SE-10 (액제 18)	0	0
OE-7 (액제 21)	0.25	0
OE-10 (액제 22)	0	0
OE-20 (액제 23)	0.75	0
LA-9 (액제 27)	0	0
SA-9 (액제 28)	0.5	0
OA-9 (액제 29)	0	0
CFA-9 (액제 30)	0	0
SDSS (액제 31)	0.5	0
NaDBS (액제 32)	0	0
CO-17 (액제 37)	0	0
* 육안 판정 기준: 0=약해없음, 1=경미하여 생육에 지장이 없는 약해, 2-5=괴사부위의 크기가 증가하거나 생육저해가 관찰됨		



- ▷ 약해 시험 결과, 상기 표 13에서 알 수 있듯이, 모든 KNF-1001과 KNF-1002용 약효증진제는 500mg/ℓ 이하의 농도에서 약해를 유발하지 않았으며, 1,000mg/ℓ 의 농도에서도 대부분이 약해를 유발하지 않았거나 경미한 약해만을 보여주어 작물에 안전하였다.
- ▷ 시험예 2 : 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1001 수화제의 오이 엽면 침투율 변화 측정
- 1▷ 약효증진제에 의한 농약의 식물 엽면 침투율은 '식물체 지상부의 농약 흡수율 측정용 조성물 및 이를 이용하여 농약 흡수율을 측정하는 방법(대한민국 특허 제 0314600호)을 사용하여 측정하였다.
- 2▷ 상기 실시예 3의 KNF-1001 수화제를 물에 희석하고 상기 실시예 1의 약효증진제와, 침투율 측정을 위해 추적물질로써 콩고 레드를 첨가한 다음 혼합하여 분무용 농약 희석액을 조제하였다. 이때 KNF-1001은 50mg/ℓ , 약효 증진 물질은 500mg/ℓ , 콩고 레드는 50mg/ℓ 의 농도가 되도록 첨가하였다. 공시험군으로서 약효증진제의 첨가 없이 KNF-1001 수화제만을 사용하여 조제하였다.
- 33▷ 온실에서 재배하여 잎이 4장 내지 5장 전개된 오이 10주의 2엽과 10장의 유리판(10cm x 10cm)을 트랙스프레이어(Spray Booth Model SB-6, R&D Sprayers Inc.)에 넣고 100 ℓ /ha 수준으로 분무한 후 즉시 오이 5주와 유리판 5장을 취하여 60% 아세토니트릴 수용액 15ml로 2분간 세척하였다. 나머지 5주의 오이와 유리판은 온도 25도 내지 26도, 상대습도 81% 내지 94%의 암소에 두었다가 24 시간 후에 동일한 방법으로 세척하였다. 세척한 용액을 24시간 동안 냉장 보관한 다음 HPLC(high performance liquid chromatography)로 콩고 레드와 농약 유효성분을 분석하였다.

<64>       상기 특허 방법에 따라서 KNF-1001 수화제의 오이 엽면 침투율을 산출하고, 그 결과를  
하기 표 14에 나타내었다.

<65>

【표 14】

약효 증진 물질 (약효증진제 번호)	오이 엽면 침투율 (%)
OCE-5 (액제 1)	21.3
C1012-7 (액제 2)	46.9
LE-5 (액제 3)	58.4
LE-7 (액제 4)	53.0
LE-9 (액제 5)	30.2
LE-20 (액제 6)	33.2
IDE-7 (액제 8)	56.1
TDE-7 (액제 11)	50.3
CE-7 (액제 14)	63.8
CE-12 (액제 15)	48.4
CE-20 (액제 16)	32.8
SE-7 (액제 17)	30.7
SE-10 (액제 18)	31.8
SE-14 (액제 19)	45.6
SE-20 (액제 20)	49.2
OE-7 (액제 21)	68.9
OE-10 (액제 22)	57.0
OE-20 (액제 23)	35.2
LA-9 (액제 27)	29.3
SA-9 (액제 28)	33.5
OA-9 (액제 29)	34.7
CFA-9 (액제 30)	30.4
SDSS (액제 31)	45.7
NaDBS (액제 32)	51.5



- 66>        상기 표 14에서 보듯이, 유리판에서 KNF-1001 수화제는 분무 24 시간 후에 전량 회수되어 식물체내로 침투되는 것 이외에는 다른 소실 요인은 전혀 없다는 것을 알 수 있었으며, 약효증진제를 첨가하지 않은 KNF-1001 수화제의 오이 엽면 침투율은 6.9%에 지나지 않았다. 그러나 약효증진제를 첨가하였을 때 KNF-1001 수화제의 오이 엽면 침투율이 현저히 증대됨을 알 수 있었다. 침투율은 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르(OE-7)가 68.9%로 가장 컸으며, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르(CE-7), 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르(LE-5) 등의 순이었다.
- 67>        시험예 3 : 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1001 유제의 오이 엽면 침투율 변화 측정
- 68>        상기 실시예 3의 약효증진제를 함유하지 않는 KNF-1001 유제를 물에 희석하고 상기 실시예 1의 약효증진제, 콩고 레드 및 물을 첨가한 다음 혼합하여 분무용 농약 용액을 조제하였다. 이때 KNF-1001은 100mg/ℓ, 약효 증진 물질은 500mg/ℓ, 콩고 레드는 25mg/ℓ의 농도가 되도록 첨가하였다.
- 69>        온실에서 재배하여 잎이 4장 내지 5장 전개된 오이 10주의 2엽에 상기 조제된 농약 용액을 분무 처리하고, 분무 즉시 오이 5주를 취하여 60% 아세트니트릴 수용액 15ml로 2분간 세척하였다. 나머지 5주의 오이는 온도 23도 내지 26도, 상대습도 75% 내지 81%의 암소에 두었다가 48 시간 후에 동일한 방법으로 세척하였다. 세척한 용액을 24시간 동안 냉장 보관한 다음 HPLC(high performance liquid chromatography)로 콩고 레드와 농약 유효성분을 분석하였다.
- 70>        상기 대한민국 특허 제 0314600호의 방법에 따라서 KNF-1001의 오이 엽면 침투율을 산출하고, 그 결과를 하기 표 15에 나타내었다.

## 71&gt; 【표 15】

약효 증진 물질 (약효증진제 번호)	오이 엽면 침투율 (%)
LE-5 (액제 3)	20.9
LE-9 (액제 5)	21.1
LE-20 (액제 6)	13.8
CE-7 (액제 14)	35.4
CE-12 (액제 15)	33.7
CE-20 (액제 16)	11.4
SE-7 (액제 17)	0.3
SE-10 (액제 18)	22.4
SE-14 (액제 19)	25.1
SE-20 (액제 20)	21.0
OE-7 (액제 21)	24.5
OE-10 (액제 22)	25.8
OE-20 (액제 23)	16.4
약효증진제 무첨가	3.5

72>      상기 표 15에서 보듯이, KNF-1001 유제는 CE-7을 첨가하였을 때 35.4%의 침투율을 나타낸 것처럼 약효증진제의 첨가로 오이 엽면 침투율이 현저히 증대되었다.

73>      시험예 4 : 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1001 수화제의 오이 흰가루병 방제 효과 변화 측정

74> 와그너 풋트(1/5,000a아르)에 1엽기 오이를 심고 온실에서 6엽기까지 재배하면서 흰가루병(*Sphaerotheca fusca*)을 자연 발병시켰다. KNF-1001 수화제를 물에 희석하고 실시예 1의 약효증진제를 첨가하여 KNF-1001을 100mg/ℓ의 농도로 함유하면서 약효 증진 물질로 CE-7을 각각 200mg/ℓ, 400mg/ℓ 및 800mg/ℓ, 혹은 CE-12를 400mg/ℓ의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 이 각각의 농약 희석액을 물로 다시 희석하여 KNF-1001의 농도가 각각 20mg/ℓ, 4mg/ℓ 및 0.8mg/ℓ인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 농약으로는 KNF-1001 수화제만을 희석하여 사용하였다.

75> 흰가루병이 발생하기 시작하는 6-7엽기 오이 잎에 손 분무기를 사용하여 약효증진제가 첨가된 KNF-1001 수화제 희석액과 대조 농약 용액을 흘려내릴 정도로 분무하였다. 일주일 간격으로 2회 살포하고, 마지막 약제처리일로부터 7일 후에 오이 1주당 10개의 잎에 발생한 흰가루병의 발생 정도를 다음과 같은 발병지수에 따라 달관 조사하였다. 발병지수는 병반면적을 0%는 0, 병반면적을 1~5%는 1, 병반면적을 5.1~20%는 2, 병반면적을 20.1~40%는 3, 병반면적을 40.1% 이상은 4로 하였으며, 발병도는 수학식1에 따라 계산하였다. 병 방제 효과는 수학식 2에 의해서 산출하였으며, 그 결과를 하기 표 16에 나타내었다.

76> 【수학식 1】 발병도(%)=(발병지수합/4 ×조사엽수)×100

77> 【수학식 2】 방제가(%)=(1-처리구에서의 발병도/무처리구에서의 발병도)×

100

78>

【표 16】

약제 조성	KNF-1001의 농도에 따른 오이 흰가루병 방제가(%)				
	100mg/ℓ	20mg/ℓ	4mg/ℓ	0.8mg/ℓ	<sup>a</sup> EC <sub>50</sub> (mg/ℓ)
KNF-1001+CE-7 (1:8)	90.4	87.9	60.2	15.9	3.74
KNF-1001+CE-7 (1:4)	90.0	81.0	49.1	8.3	5.92
KNF-1001+CE-7 (1:2)	86.2	77.8	33.2	11.7	7.83
KNF-1001+CE-12 (1:4)	89.2	86.5	42.5	15.5	5.36
KNF-1001 수화제	74.7	63.3	34.6	0.8	13.71
a 흰가루병을 50% 억제하는 제면활성제의 농도(계산치)					

79>      상기 표 16에서 알 수 있듯이, KNF-1001 수화제는 약효증진제가 첨가되었을 때 오이 흰가루병에 대한 방제 효과가 크게 증가하였다. 즉, KNF-1001 수화제가 오이 흰가루병을 50% 억제하는 농도(EC<sub>50</sub>)는 13.71mg/ℓ 였지만, 약효증진제 CE-7(상기 실시예의 액제 14)을 첨가함으로써 3.74mg/ℓ 까지 감소하여 약효가 3.7배 증가하였다. 또한 약효증진제의 첨가비가 증가할수록 약효는 뚜렷하게 증가하였다. 약효증진제 CE-12는 CE-7보다 약간 더 약효를 증진하는 것으로 나타났다. 이는 약효증진제에 의해서 KNF-1001 수화제가 오이 잎 내부로 쉽게 침투됨으로써 오이 흰가루병의 군사 생장과 포자 생성을 억제한 결과이다. 이와 같이 본 발명의 약효증진제는 오이 잎에 대한 KNF-1001의 침투성을 증진함으로써 흰가루병에 대한 방제력을 증진시키므로 포장 사용 약량을 크게 줄일 수 있다.

- 30> 시험예 5 : 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1001 유제의 오이 흰가루병 방제 효과 변화 측정
- 31> KNF-1001 유제를 물에 희석하고 실시예 1의 약효증진제를 첨가하여 KNF-1001을 100mg/ℓ의 농도로 함유하면서 약효 증진 물질로 CE-12를 각각 400mg/ℓ, 1,000mg/ℓ, 혹은 LE-5를 400mg/ℓ, 1,000mg/ℓ의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 이 각각의 농약 희석액을 물로 다시 희석하여 KNF-1001의 농도가 각각 20mg/ℓ, 4mg/ℓ 및 0.8mg/ℓ인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 농약으로는 KNF-1001 유제만을 희석하여 사용하였다.
- 32> 상기 시험예 4와 유사한 방법으로 약효증진제에 따른 KNF-1001 유제의 오이 흰가루병 방제 효과를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 17에 나타내었다.

## 83&gt; 【표 17】

약제 조성	KNF-1001의 농도에 따른 오이 흰가루병 방제가(%)				
	100mg/ℓ	20mg/ℓ	4mg/ℓ	0.8mg/ℓ	<sup>a</sup> EC <sub>50</sub> (mg/ℓ)
KNF-1001+CE-12 (1:10)	91	89	47	3.1	6.02
KNF-1001+CE-12 (1:4)	91	73	37	18	6.63
KNF-1001+LE-5 (1:10)	96	83	49	33	2.92
KNF-1001+LE-5 (1:4)	69	63	58	16	7.72
KNF-1001 유제	62	44	34	10	30.05
<sup>a</sup> 흰가루병을 50% 억제하는 계면활성제의 농도(계산치)					

- 84> 상기 표 17에서 알 수 있듯이, KNF-1001 유제도 약효증진제가 첨가되었을 때 오이 흰가루병에 대한 방제 효과가 크게 증가하였다. 즉, KNF-1001 유제가 오이 흰가루병을 50% 억제하

는 농도( $EC_{50}$ )는 30.05mg/ℓ 였지만 약효증진제 LE-5(상기 실시예의 액제 3)을 첨가함으로써 2.92mg/ℓ 까지 감소하여 약효가 10.3배 증가하였다. 또한 약효증진제의 첨가비가 증가할수록 약효는 뚜렷하게 증가하였다.

- 85> 시험예 6 : 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1002 유제의 오이 엽면 침투율 변화 측정
- 86> 상기 시험예 2의 KNF-1001 수화제의 오이 엽면 침투율 측정과 같이 KNF-1002 유제를 물에 희석하고 상기 실시예 1의 약효증진제와 콩고 레드를 첨가한 다음 혼합하여 분무용 농약 희석액을 조제하였다. 이때 KNF-1002는 100mg/ℓ, 약효 증진 물질은 500mg/ℓ, 콩고 레드 25mg/ℓ 의 농도가 되도록 첨가하였다. 공시험군으로서 약효증진제의 첨가 없이 KNF-1002 유제만을 사용하여 조제하였다.
- 87> 온실에서 재배하여 잎이 4장 내지 5장 전개된 오이 10주의 2엽과 10장의 유리판(10cm x 10cm)을 트랙스프레이어(Spray Booth Model SB-6, R&D Sprayers Inc.)에 넣고 100ℓ/ha 수준으로 분무한 후 즉시 오이 5주와 유리판 5장을 취하여 60% 아세토니트릴 수용액 15ml로 2분간 세척하였다. 나머지 5주의 오이와 유리판은 온도 24도 내지 26도, 상대습도 71% 내지 83%의 암소에 두었다가 48 시간 후에 동일한 방법으로 세척하였다. 세척한 용액을 24시간 동안 냉장 보관한 다음 HPLC(high performance liquid chromatography)로 콩고 레드와 농약 유효성분을 분석하였다. KNF-1002 유제의 오이 엽면 침투율을 산출하고, 그 결과를 하기 표 18에 나타내었다.

<88>

【표 18】

약효 증진 물질 (농약제제)	오이 엽면 침투율 (%)
OCE-5 (액제 1)	4.6
C1012-7 (액제 2)	18.6
LE-5 (액제 3)	20.0
LE-7 (액제 4)	25.0
LE-9 (액제 5)	28.1
LE-20 (액제 6)	22.5
IDE-7 (액제 8)	31.5
TDE-7 (액제 11)	22.3
CE-7 (액제 14)	73.9
CE-12 (액제 15)	59.2
CE-20 (액제 16)	50.5
SE-7 (액제 17)	21.6
SE-10 (액제 18)	50.8
SE-14 (액제 19)	71.6
SE-20 (액제 20)	58.0
OE-7 (액제 21)	36.9
OE-10 (액제 22)	58.0
OE-20 (액제 23)	44.0
LA-9 (액제 27)	22.5
SA-9 (액제 28)	42.2
OA-9 (액제 29)	48.8
CFA-9 (액제 30)	19.9
SDSS (액제 31)	24.1
NaDBS (액제 32)	6.8

39>      상기 표 18에서 보듯이, 유리판에서 KNF-1002 유제는 분무 48 시간 후에 전량 회수되어 식물체내로 침투되는 것 이외에는 다른 소실 요인은 전혀 없었으며, 약효증진제를 첨가하지 않은 KNF-1002 유제의 오이 엽면 침투율은 0.5%에 지나지 않았다. 그러나 약효증진제를 첨가하였을 때 KNF-1002 유제의 오이 엽면 침투율이 현저히 증대되었다. 침투율은 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르(CE-7)가 73.9%로 가장 컸으며, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르(SE-14), 폴리옥시에틸렌 세틸에테르(CE-12), 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르(OE-10) 등의 순이었다.

30>      시험예 7 : 지방산 에스테르를 함유하는 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1002 유제의 오이 엽면 침투율 변화 측정

91>      상기 시험예 4와 같은 방법으로 KNF-1002 유제 희석액이 상기 실시예 1의 지방산 에스테르를 함유할 때의 오이 엽면 침투율을 산출하고, 그 결과를 하기 표 19에 나타내었다.

92>      【표 19】

약효 증진 물질 (약효증진제 번호)	오이 엽면 침투율 (%)
PAE (액제 32)	13.3
STE (액제 33)	0.8
OLM (액제 34)	13.6
LIM (액제 35)	17.8
약효증진제 무첨가	0.2



- 13>      상기 표 19에서 보듯이, 약효증진제를 첨가하지 않은 KNF-1002 유제의 오이 엽면 침투율은 0.2%에 지나지 않았으나 지방산 에스테르를 첨가하였을 때 KNF-1002 유제의 오이 엽면 침투율이 현저히 증대되었다.
- 14>      시험예 8 : 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1002 유제의 오이 흰가루병 방제 효과 변화 측정
- 15>      KNF-1002 유제를 물에 희석하고 실시예 1의 약효증진제를 첨가하여 KNF-1002를 100mg/ℓ의 농도로 함유하면서 약효 증진 물질로 CE-12를 각각 200mg/ℓ, 500mg/ℓ, 혹은 LE-5를 200mg/ℓ, 500mg/ℓ의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 이 각각의 농약 희석액을 물로 다시 희석하여 KNF-1002의 농도가 각각 20mg/ℓ, 4mg/ℓ 및 0.8mg/ℓ인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 농약으로는 KNF-1002 유제만을 희석하여 사용하였다.
- 96>      상기 시험예 4와 유사한 방법으로 약효증진제에 따른 KNF-1001 유제의 오이 흰가루병 방제 효과를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 20에 나타내었다.
- 97>

【표 20】

약제 조성	KNF-1002의 농도에 따른 오이 흰가루병 방제효과(%)				
	100mg/ℓ	20mg/ℓ	4mg/ℓ	0.8mg/ℓ	<sup>a</sup> EC <sub>50</sub> (mg/ℓ)
KNF-1002+CE-12 (1:5)	88	85	49	10	4.88
KNF-1002+CE-12 (1:2)	91	84	46	8.7	5.88
KNF-1002+LE-5 (1:5)	96	88	46	18	4.44
KNF-1002+LE-5 (1:2)	89	72	44	14	6.61
KNF-1002 유제	61	66	37	17	14.38
<sup>a</sup> 흰가루병을 50% 억제하는 계면활성제의 농도(계산치)					

98>      상기 표 20에서 알 수 있듯이, KNF-1002 유제도 약효증진제가 첨가되었을 때 오이 흰가루병에 대한 방제 효과가 크게 증가하였다. 즉, KNF-1002 유제가 오이 흰가루병을 50% 억제하는 농도(EC<sub>50</sub>)는 14.38mg/ℓ 였지만 약효증진제 LE-5(상기 실시예의 액제 3)을 첨가함으로써 4.44mg/ℓ 까지 감소하여 약효가 3.2배 증가하였다. 또한 약효증진제의 첨가비가 증가할수록 약효는 뚜렷하게 증가하였다.

99>      시험예 9 : 약제 저항성이 있는 오이 흰가루병에 대한 KNF-1002 유제의 방제 효과에 약효증진제가 미치는 영향 평가 시험

0> KNF-1002 유제를 물에 희석하고 실시예 1의 약효증진제를 첨가하여 KNF-1002를 200mg/ℓ의 농도로 함유하면서 약효 증진 물질로 OE-10(액제 22)을 각각 200mg/ℓ, 400mg/ℓ 및 800mg/ℓ의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 이 각각의 농약 희석액을 물로 다시 희석하여 KNF-1002의 농도가 각각 67mg/ℓ, 22mg/ℓ, 7.4mg/ℓ 및 2.5mg/ℓ인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 농약으로는 KNF-1002 유제만을 희석하여 사용하였다. .

11> 상기 시험예 4와 유사한 방법으로 약효증진제에 따른 KNF-1001 유제의 오이 흰가루병 방제 효과를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 21에 나타내었다.

12> 【표 21】

약제 조성	KNF-1002의 농도에 따른 오이 흰가루병 방제가(%)					
	200mg/ℓ	67mg/ℓ	22mg/ℓ	7.4mg/ℓ	2.5mg/ℓ	<sup>a</sup> EC <sub>50</sub> (mg/ℓ)
KNF-1002+OE-10 (1:4)	50	46	20	0	0	143
KNF-1002+OE-10 (1:2)	58	33	12	0	0	151
KNF-1002+OE-10 (1:1)	47	25	4	4	1	236
KNF-1002 유제	23	5	3	2	0	5361
<sup>a</sup> 흰가루병을 50% 억제하는 계면활성제의 농도(계산치)						

- 3> 본 시험에서는 KNF-1002의 오이 흰가루병에 대한 방제 효과가 현저히 저하되었는데, 이는 자연 감염시킨 흰가루병에 약제 저항성인 균주가 다량 포함되어 있었기 때문으로 추정되었다. 그러나 상기 표 21에서 알 수 있듯이, 약효증진제를 첨가하지 않은 KNF-1002 유제는 200mg/ℓ의 농도에서도 약효가 거의 없었지만 약효증진제가 첨가되었을 때는 방제력이 증진되었으며, 또한 약효증진제의 첨가비가 증가할수록 방제력이 뚜렷하게 증가하였다. 이러한 결과로부터 본 발명의 약효증진제는 병 저항성이 있는 오이 흰가루병에 대해서도 KNF-1002의 약효를 현저하게 증진할 수 있다는 것을 알 수 있다.
- 14> 시험예 10 : 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1002 유제의 포도 엽면 침투율 변화 측정
- 15> 상기 시험예 2의 KNF-1001 수화제의 오이 엽면 침투율 측정과 같이 KNF-1002 유제를 물에 희석하고 상기 실시예 1의 약효증진제와, 콩고 레드를 첨가한 다음 혼합하여 분무용 농약 희석액을 조제하였다. 이때 KNF-1002는 100mg/ℓ, 약효 증진 물질은 500mg/ℓ, 콩고 레드는 25mg/ℓ의 농도가 되도록 첨가하였다. 공시험군으로서 약효증진제의 첨가 없이 KNF-1002 유제만을 사용하여 조제하였다.
- 16> 온실에서 재배하여 잎이 8장 내지 9장 전개된 포도(캠벨)를 아래로부터 4엽 내지 5엽까지 남기고 자른 꽃트 5주를 트랙스프레이어(Spray Booth Model SB-6, R&D Sprayers Inc.)에 넣고 100ℓ/ha 수준으로 분무한 후 즉시 포도의 최상위 잎 1장씩을 취하여 40% 아세토니트릴 수용액 15ml로 2분간 세척하였다. 나머지 포도는 온도 24도 내지 25도, 상대습도 51% 내지 61%, 74% 내지 80%의 암소에 각각 두었다가 24 시간 후에 동일한 방법으로 세척하였다. 세척한 용액을 24시간 동안 냉장 보관한 다음 HPLC(high performance liquid chromatography)로 콩고

레드와 농약 유효성분을 분석하였다. KNF-1002 유제의 포도 엽면 침투율을 산출하고, 그 결과를 하기 표 22에 나타내었다.

107&gt; 【표 22】

약효 증진 물질 (약효증진제 번호)	상대습도별 포도 엽면 침투율(%)	
	습도 51~61%	습도 74~80%
LE-5 (액제 3)	8.7	14.8
LE-7 (액제 4)	14.2	13.1
LE-9 (액제 5)	13.1	21.9
CE-7 (액제 14)	21.6	40.8
CE-12 (액제 15)	25.9	26.5
SE-7 (액제 17)	17.1	14.2
SE-10 (액제 18)	13.1	16.4
SE-14 (액제 19)	16.4	15.8
OE-7 (액제 21)	12.7	18.9
OE-10 (액제 22)	30.4	29.4
PAE (액제 32)	7.0	17.2
STE (액제 33)	0.5	1.6
OLM (액제 34)	13.5	2.4
LIM (액제 35)	9.0	6.9
약효증진제 무첨가	1.9	2.1

38> 상기 표 22에서 보듯이, 약효증진제를 첨가하지 않은 KNF-1002 유제의 포도 엽면 침투율은 1.9%에 지나지 않았다. 그러나 약효증진제는 KNF-1002 유제의 포도 엽면 침투율을 현저히



증가시켜서 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르(CE-7)를 첨가하였을 때 40.8%로 가장 컸으며, 건조한 조건보다 습한 조건에서 침투율이 약간 더 크게 나타났다.

- 99> 시험에 11 : 약효 증진물질을 함유하는 KNF-1002 유제의 토마토 역병에 대한 치료 효과 평가 시험
- 10> 수지 포트(내경 66mm×높이 66mm)에 토마토[서광토마토, 홍농종묘(주)]를 심고 온실에서 6~7엽기까지 재배하였다.
- 11> 상기 실시예 2의 약효 증진 물질을 함유하는 KNF-1002 유제를 물에 희석하여 농약 유효 성분 200mg/ℓ, 약효 증진 물질 800mg/ℓ 농도의 유탁액을 조제하였다. 이것을 물에 희석하여 농약 유효성분이 100mg/ℓ 인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 약제로는 약효 증진 물질을 함유하지 않는 KNF-1002 유제를 사용하였다.
- 12> 토마토 식물에 병원균인 *Phytophthora infestans*의 유주자 현탁액(농도  $5 \times 10^4$  유주자/㎖)을 앞에서 흘러내리기 직전까지 접종하였다. 유주자 현탁액을 접종한 토마토 식물은 20℃의 습실상에서 1일 동안 습실처리하였다. 토마토 식물을 온실에서 풍건하여 식물 표면에 물기를 제거한 후에 상기 약제 용액을 토마토 앞에서 흘러내리기 직전까지 분무 처리하였다. 약제가 처리된 토마토 식물은 온실에서 재배하면서 발병을 유도하고 접종일로부터 5일 후에 병 발생 정도를 달관 조사하였다. 병 방제 효과는 수확식 2에 의해서 산출하였으며, 그 결과를 하기 표 23에 나타내었다.

13>

【표 23】

약효 증진 물질 (유제번호)	KNF-1002의 농도에 따른 토마토 역병 치료 효과(%)	
	200mg/ℓ	100mg/ℓ
LE-5 (유제 4)	38	22
CE-12 (유제 20)	28	19
SE-14 (유제 24)	19	9
OE-10 (유제 27)	25	22
KNF-1002 유제	6	3

4> KNF-1002 유제는 토마토 역병에 대한 예방 효과는 우수하지만, 상기 표 23에서 보는 바와 같이, 약효 증진 물질을 함유하지 않는 KNF-1002 유제는 토마토 역병에 대한 치료 효과는 전혀 없었다. 그러나 약효 증진 물질을 함유하는 KNF-1002 유제는 약간의 치료 효과를 나타내어 약효가 증진될 수 있다는 것을 확인하였다. 이는 약효 증진 물질에 의해서 토마토 잎 내부로 침투한 KNF-1002가 토마토 역병균의 성장을 억제하였기 때문이다.

15> 시험예 12 : 약효 증진 물질을 함유하는 KNF-1002 유제의 고추 역병에 대한 치료 효과 평가 시험

16> 수지 포트(내경 66mm ×높이 66mm)에 고추[향촌고추, 동부한농종묘(주)]를 심고 온실에서 분지 직전까지 재배하였다.

17> 상기 실시예 2의 약효 증진 물질을 함유하는 KNF-1002 유제를 물에 희석하여 농약 유효 성분 200mg/ℓ, 약효 증진 물질 800mg/ℓ 농도의 유탁액을 조제하였다. 이것을 물에 희석하여

농약 유효성분이 100mg/ℓ 인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 약제로는 약효증진물질을 함유하지 않는 KNF-1002 유제를 사용하였다.

- 고추 식물에 병원균인 파이토프토라 캡사이시(*Phytophthora capsici*)의 유주자 현탁액(농도:  $5 \times 10^4$  유주자/ml)을 분무 접종하였다. 접종한 고추는 습실상에서 20시간 습실처리하고 풍건하였다. 농약 용액을 손분무기로 앞에서 흘러내리기 직전까지 고추에 분무 처리하고 고추 역병이 발생하도록 환경을 조절하면서 온실에서 재배하였으며, 접종 6일 후에 병 발생 정도를 달관 조사하였다. 병 방제 효과는 수확식 2에 의해 계산하고, 그 결과를 하기 표 24에 나타내었다.

9> 【표 24】

약효 증진 물질 (유제번호)	KNF-1002의 농도에 따른 고추 역병 치료효과(%)	
	200mg/ℓ	100mg/ℓ
LE-5 (유제 4)	39	8
CE-12 (유제 20)	37	0
SE-14 (유제 24)	34	0
OE-10 (유제 27)	11	6
KNF-1002 유제	2	3





- > 상기 표 24에서 보는 바와 같이, 약효 증진 물질을 함유하지 않는 KNF-1002 유제는 토마토 역병에 대해서도 치료 효과가 전혀 없었다. 그러나 약효 증진 물질을 함유하는 KNF-1002 유제는 약간의 치료 효과를 나타내어 약효가 증진될 수 있다는 것을 다시 한번 확인하였다.
- 12> 시험에 13 : 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1002 유제의 보리 엽면 침투율 변화 측정
- 2> 상기 시험에 2의 KNF-1001 수화제의 오이 엽면 침투율 측정과 같이 KNF-1002 유제를 물에 희석하고 상기 실시예 1의 약효증진제와, 콩고 레드를 첨가한 다음 혼합하여 분무용 농약 희석액을 조제하였다. 이때 KNF-1002는 100mg/ℓ, 약효 증진 물질은 500mg/ℓ, 콩고 레드는 25mg/ℓ의 농도가 되도록 첨가하였다. 공시험군으로서 약효증진제의 첨가 없이 KNF-1002 유제만을 사용하여 조제하였다.
- 13> 화분(직경 105mm, 높이 100mm)에 3주씩 옮겨 심고 온실에서 수임기 직전까지 재배한 동보리 10포인트를 트랙스프레이어(Spray Booth Model SB-6, R&D Sprayers Inc.)에 넣고 350 ℓ/ha 수준으로 분무한 후 5포인트는 상온에 10분간 두어 건조시켰다. 보리의 지상부를 취하여 50% 아세토니트릴 수용액 15ml로 2분간 세척하였다. 나머지 보리는 온도 24도 내지 25도, 상대습도 80% 내지 85%의 암소에 두었다가 24 시간 후에 동일한 방법으로 세척하였다. 세척한 용액을 24 시간 동안 냉장 보관한 다음 HPLC(high performance liquid chromatography)로 콩고 레드와 농약 유효성분을 분석하였다. KNF-1002 유제의 보리 엽면 침투율을 산출하고, 그 결과를 하기 표 25에 나타내었다.



>1020030044486

출력 일자: 2004/6/17

【표 25】

약효 증진 물질(약효증진제 번호)	보리 엽면 침투율(%)
LE-5 (액제 3)	28.4
LE-7 (액제 4)	37.1
LE-9 (액제 5)	35.6
IDE-5 (액제 7)	21.6
IDE-7 (액제 8)	28.9
TDE-5 (액제 10)	19.0
TDE-7 (액제 11)	27.0
TDE-10 (액제 12)	31.0
CE-7 (액제 14)	43.7
CE-12 (액제 15)	46.4
SE-7 (액제 17)	21.4
SE-10 (액제 18)	31.6
SE-14 (액제 19)	37.6
OE-7 (액제 21)	48.5
OE-10 (액제 22)	43.6
RPE-8020 (액제 26)	1.8
SDSS (액제 30)	3.0
PAE (액제 32)	9.0
OLM (액제 34)	12.3
LIM (액제 35)	11.4
약효증진제 무첨가	0.1

- >      상기 표 25에서 보듯이, 약효증진제를 첨가하지 않은 KNF-1002 유제는 보리 잎에 거의 침투되지 않았지만 약효증진제는 KNF-1002 유제의 보리 엽면 침투율을 현저히 증가시켜서 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르(OE-7)를 첨가하였을 때 48.5%로 가장 컸다.
  
- >      시험예 14 : 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1002 유제의 밀 엽면 침투율 변화 측정
  
- >      상기 시험예 2의 KNF-1001 수화제의 오이 엽면 침투율 측정과 같이 KNF-1002 유제를 물에 희석하고 상기 실시예 1의 약효증진제와, 콩고 레드를 첨가한 다음 혼합하여 분무용 농약 희석액을 조제하였다. 이때 KNF-1002는 100mg/ℓ, 약효 증진 물질은 500mg/ℓ, 콩고 레드는 25mg/ℓ의 농도가 되도록 첨가하였다. 공시험군으로서 약효증진제의 첨가 없이 KNF-1002 유제만을 사용하여 조제하였다.
  
- >      화분(직경 105mm, 높이 100mm)에 3주씩 옮겨 심고 온실에서 수임기 직전까지 재배한 밀(품종: 다홍밀, 농촌진흥청 분양) 15포인트를 트랙스프레이어(Spray Booth Model SB-6, R&D Sprayers Inc.)에 넣고 350 ℓ/ha 수준으로 분무한 후 5포인트는 상온에 10분간 두어 건조시켰다. 밀의 지상부를 잘라 50% 아세토니트릴 수용액 15ml로 세척하고 세척액을 냉장 보관하였다. 나머지 밀은 온도 24도 내지 25도, 상대습도 51% 내지 60%, 75% 내지 80%의 암소에 각각 두었다가 24 시간 후에 동일한 방법으로 세척하였다. 세척한 용액을 24시간 동안 냉장 보관한 다음 HPLC(high performance liquid chromatography)로 콩고 레드와 농약 유효성분을 분석하였다. KNF-1002 유제의 밀 엽면 침투율을 산출하고, 그 결과를 하기 표 26에 나타내었다.



>1020030044486

출력 일자: 2004/6/17

【표 26】

약효 증진 물질 (약효증진제 번호)	상대습도별 밀 엽면 침투율(%)	
	습도 51~60%	습도 75~80%
LE-5 (액제 3)	13.9	19.6
LE-7 (액제 4)	16.1	21.6
LE-9 (액제 5)	25.7	20.7
IDE-5 (액제 7)	14.8	10.8
IDE-7 (액제 8)	15.7	17.1
TDE-5 (액제 10)	10.6	12.1
TDE-7 (액제 11)	16.4	12.6
TDE-10 (액제 12)	14.7	15.2
CE-7 (액제 14)	46.1	37.3
CE-12 (액제 15)	42.3	41.4
SE-7 (액제 17)	44.3	28.0
SE-10 (액제 18)	31.6	29.8
SE-14 (액제 19)	43.8	36.5
OE-7 (액제 21)	22.2	23.7
OE-10 (액제 22)	19.3	31.7
RPE-8020 (액제 26)	2.5	4.1
SDSS (액제 30)	4.9	0.2
PAE (액제 32)	1.6	3.5
OLM (액제 34)	8.0	1.6
LIM (액제 35)	2.8	5.8
약효증진제 무첨가	0.0	0.0



- ▶ 상기 표 26에서 보듯이, 약효증진제를 첨가하지 않은 KNF-1002 유제는 밀 잎에 거의 침투되지 않았지만 약효증진제는 KNF-1002 유제의 밀 엽면 침투율을 현저히 증가시켜서 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르(CE-7)를 첨가하였을 때 46.1%로 가장 컸다. 습도의 차이는 KNF-1002 유제의 침투율에 큰 영향을 미치지 않는았다.
- 1> 시험예 15 : 약효증진제 첨가에 따른 KNF-1002 유제의 밀 엽면 침투율과 부착율 변화의 측정
- 12> 상기 시험예 2의 KNF-1001 수화제의 오이 엽면 침투율 측정과 같이 KNF-1002 유제를 물에 희석하고 상기 실시예 1의 약효증진제와, 콩고 레드를 첨가한 다음 혼합하여 분무용 농약 희석액을 조제하였다. 이때 KNF-1002는 100mg/ℓ, 약효 증진 물질은 500mg/ℓ, 콩고 레드 25mg/ℓ의 농도가 되도록 첨가하였다. 공시험군으로서 약효증진제의 첨가 없이 KNF-1002 유제만을 사용하여 조제하였다.
- 33> 화분(직경 105mm, 높이 100mm)에 3주씩 옮겨 심고 온실에서 수임기 직전까지 재배한 밀(품종: 다홍밀, 농촌진흥청 분양) 10포인트를 트랙스프레이어(Spray Booth Model SB-6, R&D Sprayers Inc.)에 넣고 350ℓ/ha 수준으로 분무한 후 5포인트는 상온에서 건조시켰다. 밀 지상부를 잘라서 50% 아세토니트릴 수용액 15ml로 세척하였다. 나머지 5포인트는 온도 24도 내지 25도, 상대습도 78% 내지 80%의 암소에 두었다가 24 시간 후에 동일한 방법으로 세척하였다. 세척한 용액을 24시간 동안 냉장 보관한 다음 HPLC(high performance liquid chromatography)로 콩고 레드와 농약 유효성분을 분석하였다. 상기 특허 방법에 따라 KNF-1002 유제의 밀 엽면 침투율



1020030044486

출력 일자: 2004/6/17

을 산출하였다. 또한 약효증진제 무첨가 시료의 콩고 레드 농도를 기준으로 하였을 때 각각의 약효증진제가 첨가된 분석 시료의 콩고 레드의 농도비로써 부착량 지수를 산출하고, 그 결과를 하기 표 27에 나타내었다.

↳

【표 27】

약효 증진 물질 (약효증진제 번호)	밀 엽면 침투율과 부착률	
	침투율(%)	부착률*
LE-5 (액제 3)	16.7	1.59
LE-7 (액제 4)	20.5	1.77
LE-9 (액제 5)	20.4	1.75
LE-20 (액제 6)	16.2	1.73
IDE-7 (액제 8)	14.9	1.80
TDE-7 (액제 11)	13.0	1.88
CE-12 (액제 15)	40.0	1.14
SE-14 (액제 19)	39.7	0.96
OE-7 (액제 21)	37.8	1.08
OE-10 (액제 22)	32.2	1.14
PE-61 (액제 24)	2.9	1.59
PE-74 (액제 25)	1.7	1.66
RPE-8020 (액제 26)	1.0	1.96
SDSS (액제 30)	1.0	2.11
약효 증진 물질 무첨가	2.4	1.00
* 약효 증진 물질 무첨가 제제의 부착량에 대한 약효증진 물질 첨가 제제의 부착량비		



- >      상기 표 27에서 보듯이, 약효증진제를 첨가하지 않은 KNF-1002 유제는 밀 앞에 거의 침투되지 않았지만 약효증진제는 KNF-1002 유제의 밀 엽면 침투율 혹은 부착량을 현저히 증가시킨다는 것을 알 수 있었다.
- 3>      시험에 16 : 약효 증진 물질을 함유하는 KNF-1002 유제의 농약 유효성분과 약효 증진 물질의 첨가비에 따른 보리 흰가루병 방제 효과 측정
- 7>      화분(직경 105mm, 높이 100mm)에 어린 동보리를 3주씩 옮겨 심고 온실에서 수입기 10일 전까지 재배하면서 주위에 보리 흰가루병(*Erysiphe graminis f. sp. hordei*)이 심하게 발생한 보리 유묘를 두어 시험용 보리에 흰가루병이 자연스럽게 이병되게 하였다.
- 18>      상기 실시예 2의 약효 증진 물질을 함유하는 KNF-1002 유제(유제 7, 유제 8, 유제 9 및 유제 10)를 물에 희석하여 KNF-1002를 50mg/ℓ 의 농도로 함유하면서 약효 증진 물질 LE-9를 각각 400mg/ℓ , 200mg/ℓ , 100mg/ℓ 및 50mg/ℓ 의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 대조 농약으로는 약효 증진 물질을 함유하지 않는 KNF-1002 유제만을 희석하여 사용하였다.
- 39>      보리 흰가루병이 감염된 동보리 5포트를 각각 트랙스프레이어(Spray Booth Model SB-6, R&D Sprayers Inc.)에 넣고 333 ℓ /ha, 111 ℓ /ha 및 37 ℓ /ha 수준으로 분무한 후 온실에서 재배하였다. 약제 살포 12일 후에 병반면적율을 조사하고 수확식 2에 의하여 병방제가를 산출한 후 그 결과를 표 28에 나타내었다.



【표 28】

약제 조성	약제 분무량에 따른 보리 흰가루병 방제율(%)		
	333 l /ha	111 l /ha	37 l /ha
KNF-1002+LE-9 (1:8)(유제 10)	68	36	18
KNF-1002+LE-9 (1:4)(유제 9)	70	50	22
KNF-1002+LE-9 (1:2)(유제 8)	64	31	16
KNF-1002+LE-9 (1:1)(유제 7)	32	14	14
KNF-1002 유제	9	2	0

11>      상기 표 28에서 알 수 있듯이, KNF-1002 유제는 이미 흰가루병이 감염된 보리에 대해서는 50mg/l 의 농도에서 병 방제력이 거의 없었다. 그러나 약효증진제가 첨가되었을 때는 보리 흰가루병에 대한 방제 효과가 크게 증가하였으며, 농약 유효성분에 대한 약효 증진 물질의 첨가비가 4배까지 증가함에 따라 방제력이 증가하다가 그 이상에서는 약간 감소하였다. 이는 약효 증진 물질에 의해서 보리 지상부 내로 농약 유효성분의 침투량이 증가함과 동시에 지상부 부착량이 증가했기 때문이다. 이 실험에서는 농약 유효성분에 대한 약효 증진 물질의 첨가비가 1:4까지 보리 흰가루병 방제 효과를 증진하는 것을 나타내며, 다른 약효 증진 물질도 이러한 비율을 조절할 경우 약효 증진 정도를 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다.

42>      시험예 17 : 약효 증진 물질을 함유하는 KNF-1002 유제의 종류에 따른 보리 흰가루병 방제 효과 측정

3> 상기 실시예 2의 약효 증진 물질을 함유하는 KNF-1002 유제들을 물에 희석하여 KNF-1002를 50mg/ℓ의 농도로 함유하면서 각기 다른 약효 증진 물질을 200mg/ℓ의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 대조 농약으로는 약효 증진 물질을 함유하지 않는 KNF-1002 유제만을 희석하여 사용하였다.

4> 보리 흰가루병이 감염된 동보리 5푼트를 각각 트랙스프레이어(Spray Booth Model SB-6, R&D Sprayers Inc.)에 넣고 111ℓ/ha 수준으로 분무한 후 온실에서 재배하였다. 약제 살포 12일 후에 병반 면적율을 조사하고 수확식 2에 의하여 병방제가를 산출한 후 그 결과를 표 29에 나타내었다.

15> 【표 29】

약효 증진 물질 (농약제제번호)	보리 흰가루병 방제 효과(%)	약효 증진 물질 (농약제제번호)	보리 흰가루병 방제 효과(%)
LE-5 (유제 4)	24	CE-12 (유제 20)	50
LE-7 (유제 6)	42	SE-14 (유제 24)	29
LE-9 (유제 9)	50	OE-10 (유제 27)	9
LE-20 (유제 11)	48	PE-74 (유제 30)	33
IDE-7 (유제 13)	58	SDSS (유제 36)	28
TDE-7 (유제 16)	55	KNF-1002 유제	2
CE-7 (유제 19)	45		

46> 상기 표 29에서 알 수 있듯이, KNF-1002 유제는 이미 흰가루병이 감염된 보리에 대해서는 50mg/ℓ의 농도에서 병 방제력이 거의 없었다. 그러나 약효 증진 물질이 첨가되었을 때는

약효 증진 물질에 따라 보리 흰가루병에 대한 방제 효과가 크게 증가하였다. 이 실험에서 병 방제가가 60% 이하로 나타난 것은 각 유제의 보리 흰가루병 방제력을 상대적으로 평가하기 위하여 낮은 농약 유효성분 농도로 적은 양을 살포하였기 때문이며, 더 높은 농도로 더 많은 양을 살포할 경우 실용적인 수준으로 약효를 증대할 수 있다는 것은 자명한 것이다.

#### 【발명의 효과】

- 47> 살균제의 일종인 상기 화학식 1 또는 2의 물질은 본 발명에 따른 특정한 약효 증진 물질에 의하여 식물체내 침투성과 부착성이 크게 증대될 수 있으며, 따라서 식물병 방제를 목적으로 작물에 분무 처리 직전에 본 발명의 약효증진제를 상기 살균제 제제와 혼용하거나 약효 증진 물질을 포함하는 농약제제를 물에 희석하여 식물체 지상부에 적용함으로써 식물체에 대한 병 방제 효과를 크게 증진시킬 수 있다.



## 【특허청구범위】

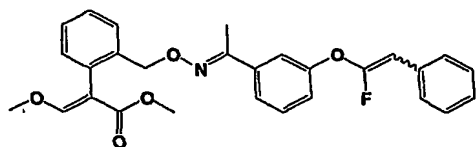
## 【청구항 1】

(1) 하기 화학식 1의 메틸 (2*E*)-3-메톡시-2-[2'-[[[3'-(1'-(플루오로-2'-페닐-1'-에테닐옥시)페닐]메틸이미노]옥시]메틸페닐]프로페노에이트, 하기 화학식 2의 *N*-메틸 (2*E*)-2-메톡시이미노-2-[2'-[[[3'-(1'-(플루오로-2'-페닐-1'-에테닐옥시)페닐]메틸이미노]옥시]메틸페닐아세트아미드 및 이의 혼합물 중에서 선택된 살균제; 및

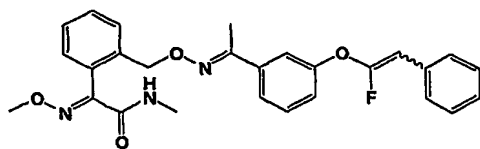
(2) 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 에스테르, 폴리옥시에틸렌 캐스터 오일 및 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 공중합체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 비이온성 계면활성제; 소듐 디옥틸설포닉시네이트 및 소듐 도데실벤젠설포네이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 음이온성 계면활성제; 및 지방산 알킬 에스테르로 이루어진 물질군에서 1종 이상 선택된 약효 증진 물질을

을 1:0.5 내지 1:20의 중량비로 포함하는 살균제 조성물.

## 화학식 1



## 화학식 2



## 【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 약효 증진 물질이, 탄소수 8 이상의 지방족 알콜, 지방산 또는 캐스터 오일을 친유기로 하고 에틸렌 옥사이드의 평균 부가몰수가 3 내지 25인 폴리옥시에틸렌계 비이온성 계면활성제; 에틸렌 옥사이드의 평균 부가몰수가 2 내지 40이고 프로필렌 옥사이드의 평균 부가몰수가 25 내지 45 이하인 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 공중합 비이온성 계면활성제; 소듐 디옥틸설포닉시네이트 및 소듐 도데실벤젠설포네이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 음이온성 계면활성제; 및 탄소수 14 이상인 지방산의 알킬 에스테르로 이루어진 물질군에서 1종 이상 선택됨을 특징으로 하는 살균제 조성물.

## 【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

살균제 물질로서 다른 식물병 예방 및 치료용 약제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 살균제 조성물.

## 【청구항 4】

(a) 유효성분으로서, 탄소수 8 이상의 지방족 알콜, 지방산 또는 캐스터 오일을 친유기로 하고 에틸렌 옥사이드의 평균 부가몰수가 3 내지 25인 폴리옥시에틸렌계 비이온성 계면활성제; 에틸렌 옥사이드의 평균 부가몰수가 2 내지 40이고 프로필렌 옥사이드의 평균 부가몰수가 25 내지 45 이하인 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 공중합 비이온성 계면활성제; 소듐 디옥틸설포닉시네이트 및 소듐 도데실벤젠설포네이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 음이온성 계면활성제; 및 탄소수 14 이상인 지방산의 알킬 에스테르로 이루어진 물질군에서 1종 이상 선택

된 약효증진제 효과량 및 (b) 담체를 포함하는, 제 1항의 화학식 1 또는 화학식 2의 살균제의 약효증진제 조성물.

【청구항 5】

제 1 항 내지 제 4항 중의 어느 한 항을 따르는 조성물을, 살균제 성분 농도 4mg/ℓ 내지 400 mg/ℓ 또는 약효 증진 물질 농도 50mg/ℓ 내지 2,000mg/ℓ 범위의 분무액 형태로 조제하여 작물에 살포하는 것을 특징으로 하는, 식물병 방제 방법.